

Pyrolyse und Eigenschaften von Tris(2,3-epoxypropyl)- und Tris(2,3-epoxy-3-methylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion¹⁾

Choichiro SHIMASAKI,* Masanori TAKEUCHI, Junichiro TSUTUGUCHI,
Koichi SHIMIZU, und Hisato YAMAKAWA

Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Toyama, Nakagawasonomachi, Takaoka, Toyama 933
(Eingangsdatum: 5. Januar 1985)

Die Pyrolyse von Tris(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**1**) [zwei Razem-Modifikationen: Typus (R,R,R)/(S,S,S) Schmp. 103—104 °C (**1a**); Typus (R,R,S)/(S,S,R) Schmp. 156—157 °C (**1b**)] und Tris(2,3-epoxy-3-methylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**2**) wurde bei thermischen Analysen untersucht. Der Spaltungsmechanismus durch Elektronenschlag von **1** und **2** wurde massenspektrometrisch untersucht. Die thermische Zersetzungreaktion verläuft via die Bildung von 5-gliedrige Ringe (Oxazolidinon Ring) und dem Schmelzzustand. Eine kinetische Rechnung der thermischen Zersetzungreaktion auf Grund von DTA Kurven hat gezeigt, daß die Aktivierungsenergien der Zersetzungreaktionen von **1a**, **1b**, und **2** jeweils 114, 170, und 146 kJ mol⁻¹ sind. Der Hauptspaltungsmechanismus für der Zersetzung mit dem Elektronenschlag von **1** und **2** besteht aus fünf Spaltungsstilen. Der hochauflösende Massenspektrometer bestätigte die Zusammensetzung einer großen Anzahl von Spitzen in niederauflösenden Massenstrahlenspektren. Mittels der Kernresonanzspektroskopie läßt sich auch Spinentkopplungen und Lösungsmitteleinflüsse bei **1** und **2** untersuchen.

Einige Forschungen²⁾ wurden über die Reaktivität von Tris(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**1**) ausgeführt, das Industriewichtigkeit und Strukturinteresse hat: zwei Razem-Modifikationen **1a** und **1b** wurden ergeben. Obwohl die zwei Strukturen mit IR Spektren³⁾ registriert wurden, wurden Untersuchungen über thermische Analysen, wie DTA, nicht ausführlich durchgeführt.

In der jetzigen Abhandlung wurden die thermische Zersetzungreaktion mit DTA und die Zersetzung mit dem Elektronenschlag zusammengefaßt. Außerdem wurde die Kernmagnetischenresonanzen, die Kopplungskonstanten, und die Lösungsmitteleinflüsse von **1** und Tris(2,3-epoxy-3-methylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**2**) gemessen.

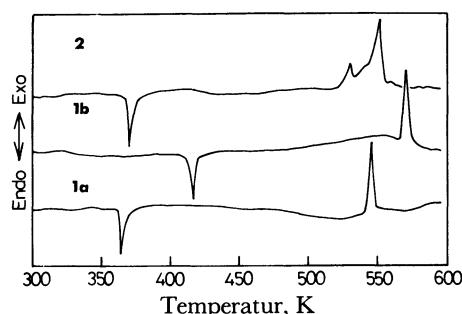
Durchführung der Experimente

Materialien. **1** wurde von Nissankagaku A. G. erhalten.

TABELLE 1. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON **1a**, **1b**, UND **2**

Verbindung	Elementaranalyse			Schmp. $\theta_m/^\circ\text{C}$ (Lit.)	α -Epoxid Äquivalent/100g Gef. (Ber.)	M ⁺ <i>m/z</i>	IR Spektrum (KBr)						
	Gef. (Ber.)/%												
	C	H	N										
1a	48.15 (48.46)	5.11 5.09	13.91 14.14)	99.1—99.8 (103.0—104.5) ^{a)}	0.989(1.009)	297	1686 (1695)						
							980 (976)						
1b	47.82 (48.46)	5.21 5.09	13.92 14.14)	153.6—154.1 (156.0—157.5) ^{a)}	0.984(1.009)	297	840 (847)						
							800 (797)						
2	52.85 (53.09)	6.06 6.24	12.06 12.38)	91.1—91.9 (89.5—92.0) ^{b)}	0.863(0.885)	339	760 (753)						
							1692 (1695)						
							1560 (1550)						
							990 (990)						
							925 (930)						
							895 (897)						
							820 (823)						
							780 (789)						
							750 (755)						
							1700						
							940						
							920						
							810						
							775						

a) H.P. Price und G.E. Schroll, *J. Org. Chem.*, **32**, 2005 (1967). b) Japanisches Patent 46—4745 (1971).

Abb. 1. DTA-Kurven von **1a**, **1b**, und **2** in Luft.

einen Mitamura-Mikroschmelzpunkt-Apparat bestimmt und nicht korrigiert. Für Dünnsschicht-Chromatographie wurden Platten mit Kisiegel G nach Stahl (Typ 60) von Merck gebraucht. Elementaranalysen wurden bei der Analysen-Zentrale in der Medizinischen-Pharmazeutischen Universität Toyama durchgeführt. Quantitative Analyse von α -Epoxid wurde durch die HCl-Dioxan Methode durchgeführt.⁶

Ergebnisse und Diskussion

Thermische Analyse. Die DTA Kurven von **1a**, **1b**, und **2** sind in Abb. 1 dargestellt. Die DTA Kurven ergeben in allen drei Proben eine endotherme Spitze durch den Schmelzprozeß und jeweils eine exotherme Spitze bei der thermischen Zersetzung. Aber bei der exothermen Spitze von **2** wurde an der Schulter die parallellaufende Spaltbarkeit des Epoxids beobachtet. Aus dem Resultat der IR-Spektren war es zu erwarten, daß die Spaltung des Epoxids von **1a** und **1b** gleichzeitig mit der Ringaufspaltung von Triazin vor sich ging. Bevor die exotherme Spitze entstand, ergaben sich keine thermischen Zersetzung für alle drei Proben.

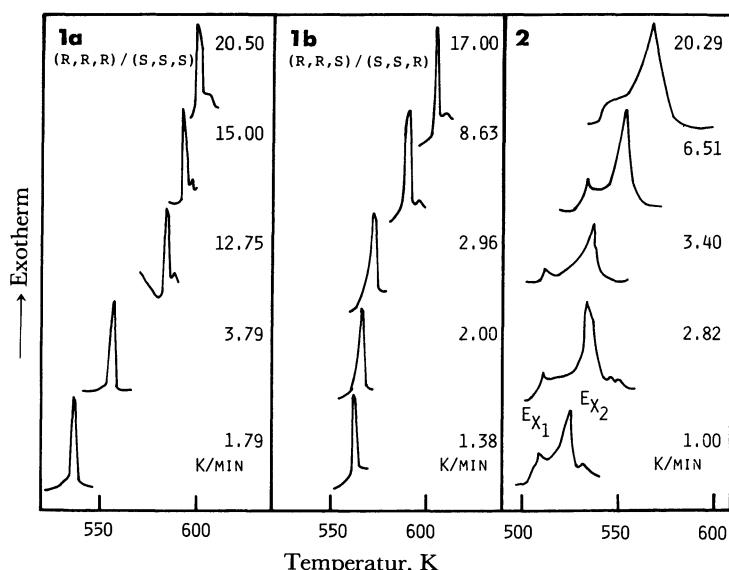
Die Kinetik der thermischen Zersetzung wurde an der exothermen Reaktion untersucht. Am Anfang wurde

die Abhängigkeit der Temperatur des DTA-Maximums von der Aufheizgeschwindigkeit bei der thermischen Zersetzung von **1a**, **1b**, und **2** untersucht. Die Ergebnisse, in Abb. 2 dargestellt, zeigen, daß die Temperatur des DTA-Maximums der thermischen Zersetzung auf die höhere Temperaturseite mit steigender Aufheizgeschwindigkeit verschoben wird. Kissinger⁷ leitete die einer thermischen Zersetzungreaktion entsprechende Gleichung ab

$$\frac{d \ln(\phi/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -E/R, \quad (1)$$

wo ϕ für Aufheizgeschwindigkeit steht, T_m für Temperatur des DTA-Maximums, E für Aktivierungsenergie, und R für Gaskonstante. Aus Gl. 1 ersieht man, daß bei kleinen Aktivierungsenergien eine starke Verschiebung des Temperaturmaximums der DTA-Kurve zu erwarten ist. In Abb. 3 ist das $\ln(\phi/T_m^2) - 1/T_m$ Diagramm zur Berechnung der Aktivierungsenergie dargestellt. In Tabelle 2 sind die aus Neigung berechneten Aktivierungsenergien der Zersetzungreaktionen bei den 3 Proben registriert. Der Unterschied zwischen **1a** und **1b** ist vom Temperaturmaximum der DTA-Kurve der Zersetzungreaktionen abhängig, und der Unterschied zwischen **1** und **2** ist von der Seitenkette des Triazinrings abhängig.

Massenspektren. Der Zersetzungsvorlauf kann mittels der entsprechenden Massenspektroskopie direkt verglichen werden. Die Abhängigkeit der Massenspektren von den 3 Proben wurden im Gebiet der Ionisierungsspannung 10–75 eV ausgeführt. Die Basisionspitze von **2** ist m/z 309, Spitze ($M-\text{CH}_2\text{O}$)⁺. Kein Unterschied zwischen den Massenspektren von **1a** und **1b** wurde erkannt. Die Basisionspitze von **[1]** ist m/z 99, Spitze ($M/3$)⁺, und die Spaltung eines einseiti-

Abb. 2. Abhängigkeit der Temperatur des DTA-Maximums der Aufheizgeschwindigkeit bei der thermischen Zersetzung von **1a**, **1b**, und **2**.

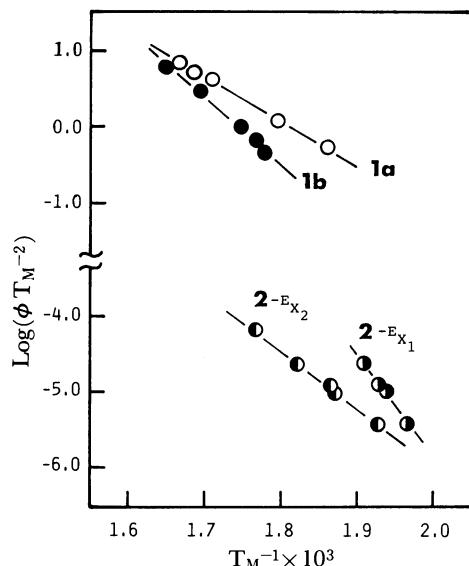


Abb. 3. $\ln(\phi/T_m^2) - 1/T_m$ Diagramm zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach der Gleichung (1).

TABELLE 2. ZUSAMMENFASSUNG DER KINETISCHEN DATA DER THERMISCHEM ZERSETZUNG VON **1a**, **1b**, UND **2**

Verbindung	$-E/R^a)$	Aktivierungsenergie, E kJ mol⁻¹	$r^b)$
1a	5.97	114.4	0.998
1b	8.88	170.1	0.997
2	E_{X_1}	252.2	0.993
	E_{X_2}	146.3	0.998

a) Neigung von gerade Linie. b) Korrelationskoeffizient.

TABELLE 3. MASSENSTRÄHLENSPEKTREN VON **1** UND **2**

*Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurat (**1**)*

$m/z^a)$	Relative Intensität ^{b)}	Sigma/% ^{c)}	Gefundenes Molekulargewicht	U.S. ^{e)}	Wahrscheinliche Ionenzusammensetzung
87.0	18.2	1.27	87.0210(87.0318) ^{d)}	2.0	$C_3H_5NO_2$
99.0	100.0	7.02	99.0253(99.0318)	3.0	$C_4H_5NO_2$
130.0	27.5	1.93	130.0323(130.0249)	3.5	$C_3H_4N_3O_3$
156.0	38.1	2.67	156.0277(156.0405)	4.5	$C_5H_6N_3O_3$
199.0	9.4	0.66	199.0505(199.0588)	5.0	$C_7H_9N_3O_4$
211.0	6.9	0.48	211.0579(211.0588)	6.0	$C_8H_9N_3O_4$
225.0	9.5	0.66	225.0776(225.0744)	6.0	$C_9H_{11}N_3O_4$
237.0	19.6	1.37	237.0703(237.0744)	7.0	$C_{10}H_{11}N_3O_4$
239.0	19.4	1.36	239.0937(239.0900)	6.0	$C_{10}H_{13}N_3O_4$
242.0	9.3	0.65	242.0789(242.0771)	5.5	$C_9H_{12}N_3O_5$
269.0	63.3	4.44	269.1084(269.1005)	6.0	$C_{11}H_{15}N_3O_5$
297.0	20.2	1.41	297.0944(297.0954)	7.0	$C_{12}H_{15}N_3O_6$

*Tris(2,3-epoxy-3-methylpropyl)isocyanurat (**2**)*

$m/z^a)$	Relative Intensität ^{b)}	Sigma/% ^{c)}	Gefundenes Molekulargewicht	U.S. ^{e)}	Wahrscheinliche Ionenzusammensetzung
96.0	53.6	1.63	96.0444(96.0447) ^{d)}	3.5	C_5H_6NO
113.0	39.0	1.19	113.0081(113.0474)	3.0	$C_5H_7NO_2$
170.0	34.1	1.04	170.0494(170.0561)	4.5	$C_6H_8N_3O_3$
200.0	26.8	0.82	200.0915(200.0666)	4.5	$C_7H_{10}N_3O_4$
222.0	17.1	0.51	222.0844(222.0873)	6.5	$C_{10}H_{12}N_3O_3$
240.0	24.4	0.74	240.0888(240.0978)	5.5	$C_{10}H_{14}N_3O_4$
252.0	17.6	0.53	252.0844(252.0978)	6.5	$C_{11}H_{14}N_3O_4$
270.0	17.6	0.53	270.1052(270.1083)	5.5	$C_{11}H_{16}N_3O_5$
292.0	17.1	0.51	292.1179(292.1290)	7.5	$C_{14}H_{18}N_3O_4$
309.0	85.4	2.59	309.1474(309.1317)	7.0	$C_{14}H_{19}N_3O_6$
339.0	46.3	1.37	339.1428(339.1422)	7.0	$C_{15}H_{21}N_3O_6$

a) Molekular-Ion, unterstrichen. b) Relative Intensität der Basisionenspitze der Spektren als 100. c) Spitzenhöhe im Prozent der Gesamtionization. d) Berechnete Werte. e) U.S.=Unsättigungsgrad.

gen Kettenradikals des Triazinrings ist m/z 269, Spitze ($M-28$)⁺. Die hochauflösende Massenspektroskopie wurde ausgeführt, um den Spaltungsmechanismus bis in Details zu untersuchen. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus Tabelle 3 wurde der durch Elektronenschlages erregte Spaltungsmechanismus von **1** und **2** entnommen wie der in Abb. 4 dargestellte. Durch die in Abb. 4 zusammengefaßten Ergebnisse wird erkannt, daß der Hauptspaltungsmechanismus von **1** und **2** aus fünf verschiedenen Spaltungsstilen besteht. Die hierbei auftretenden Spaltungsstile lassen sich in drei Gruppen gliedern:

—Die Spaltung eines einseitigen Kettenradikals des Triazinrings (3 Stile).

—Die Spaltung eines zweiseitigen Kettenradikals des Triazinrings (ein Stil).

—Die Spaltung des Triazinrings; das Ion des Spaltungsprodukts ist gerade ($M/3$)⁺.

Bei **1** gab es kein metastabiles Ion (m^*), aber bei **2** wurde m^* an den Stellen 215.0 und 186.7 erkannt. Diese metastabilen Ionen entsprechen den Prozessen m/z 339 → m/z 270 und m/z 309 → m/z 240 in Abb. 5. Neben den komplizierteren, bereits aufgeführten Spaltungsmechanismen aus dem Seitenkettenradikal ist die Spalte von ($M/3$)⁺—d.h. die Spaltung des Triazinrings—bekannt, die auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung einen wesentlich einfacheren Abbaumechanismus hat. Es gelang uns, mit Hilfe einiger Beispiele, ein Spaltstückion ($M/3$)⁺ aus Isocyanuratderivate (**3**)

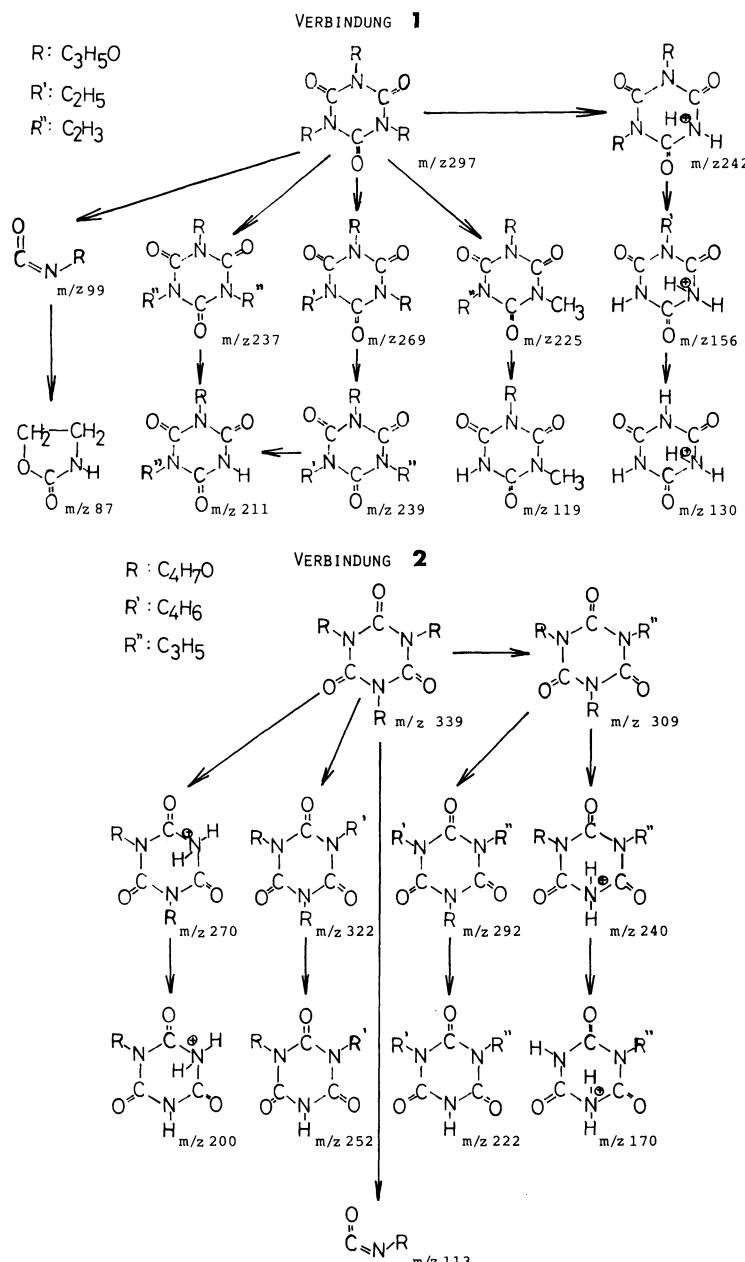
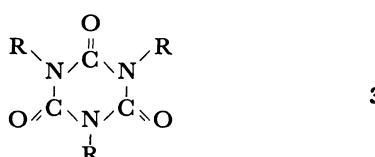


Abb. 4. Hauptspaltungsmechanismus des Elektronenschlages von **1** und **2**.



zu erhalten, wo die Proben die folgenden waren: R=-H, -CH₃, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH=CH₂, -CH₂-CH₂CONH₂, -CH₂C₆H₅, -CH₂CH(OH)CH₂OH, und -Cl. Alle Proben haben die Spitze von (M/3)⁺ gegeben.

NMR-spektren. Die ¹H NMR-Spektren von **1** und **2** ergeben eine Reihe interessanter Erscheinungen; das Spektrum des reinen **1** besteht aus einem komplizierten Multiplett mit relativ breiten Banden. In vielen Fällen waren die Bandlagen abhängig vom

Lösungsmittel und man kann sich dieses Effektes bedienen, um komplizierte Spektren zu vereinfachen. Daher wurden die ¹H NMR-Spektren von **1** in CDCl₃, (CD₃)₂SO, und C₅D₅N (deuteriertes Pyridin) gemessen. Wir können die Vereinfachung der Spektren durch C₅D₅N deutlich erkennen. In CDCl₃ erschien die Signale der Epoxidoprotonen H_A und H_B als zwei Quadruplette im Abstand von 2.701 und 2.839 ppm, in (CD₃)₂SO im Abstand von 2.599 und 2.751 ppm, und in C₅D₅N als zwei Singulette im Abstand von 2.708 und 2.743 ppm. Dies ist ein besonders schönes Beispiel der Induktionsverschiebung für **1** in aromatischen Lösungen. Das Spektrum von **1** ist ABX-Typ.

Bei 100 MHz ergab das Spektrum von **1** kompliziertere Signale. Die Spinentkopplungen ließen

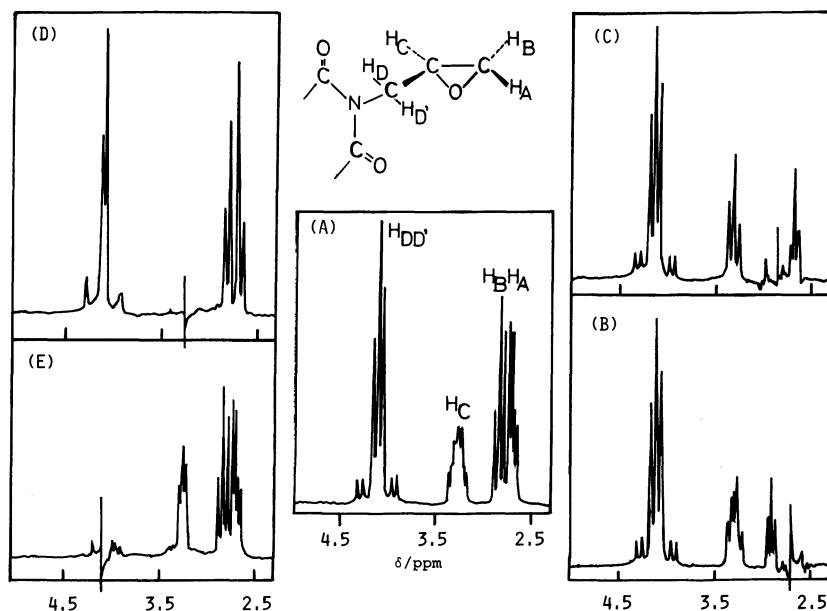
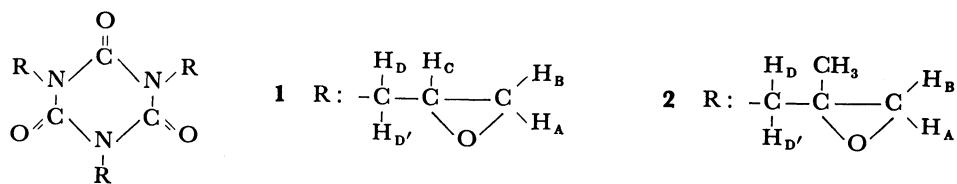


Abb. 5. ^1H NMR-Spektrum von **1** bei 100 MHz. Darüber die Signale bei teilweiser Spinentkopplung.

A) ^1H NMR-Spektrum von **1** bei 20 proz. Lösung in CDCl_3 , B) Spinentkopplung von H_A in Spektrum-(A), C) Spinentkopplung von H_B in Spektrum-(A), D) Spinentkopplung von H_C in Spektrum-(A), E) Spinentkopplung von $\text{H}_{\text{D},\text{D}'}$ in Spektrum-(A).

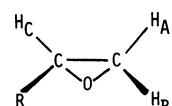
TABELLE 4. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN CDCl_3 VON **1** UND **2**



Verbindung	Chemische Verschiebungen (Vielfachigkeit) ^{a)} δ/ppm					Kopplungskonstanten/Hz					Losungsmittel
	H_A	H_B	H_C	CH_3	$\text{H}_{\text{D}}, \text{H}_{\text{D}'}$	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{CD}	$J_{\text{CD}'}$	
1	2.701 (Q)	2.839 (T)	3.271 (M)		4.114 (H)	4.83	2.42	4.61	4.83	5.27	14.06
	2.708 (S)	2.743 (S)	3.363 (M)		4.174 (O)						19.8% $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$
	2.599 (Q)	2.751 (T)	3.169 (M)		3.940 (H)						19.5% $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
	2.590 (Q)	2.703 (D)		1.392 (S)	4.162 (M)	4.84					14.06
2	2.576 (T)	2.913 (D)		1.364 (S)	4.276 (M)						20.6% CDCl_3
											20.2% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

a) S: Singulett, D: Dublett, T: Triplet, Q: Quartett, H: Heptett, O: Oktett, M: Multiplett.

sich auch bei komplizierteren Molekülen anwenden. Darüber hinaus wurden die Signale von **1** bei teilweiser Spinentkopplung gemessen. In Abb. 5 wurden die Spektren von **1** in CDCl_3 nach teilweiser Spinentkopplung wiedergegeben. Die Bandgruppen im Spektrum dieser Verbindung wurden so weit voneinander getrennt, daß es möglich war, alle Signale einzeln zu sättigen und die Veränderung bei den übrigen Bändern zu beobachten. Die drei Kopplungskonstanten, J_{AB} , J_{AC} , und J_{BC} , in substituierten Ethylenoxiden (**4**), sind von Reilly und Swalen⁸⁾



für eine Reihe von Verbindungen bestimmt worden. Die gefundenen Werte liegen bei $J_{\text{AB}}=5.8\pm 0.5$, $J_{\text{AC}}=2.2\pm 0.5$, und $J_{\text{BC}}=4.6\pm 0.5$.

Die Ergebnisse der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten von **1** und **2** sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Tabelle 4 zeigt, daß die Werte

TABELLE 5. ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN ppm AUF VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Verbindung	$\text{C}=\text{O}$	δ/ppm				Lösungsmittel	Konzentration/%
		(1)	(2)	(3)	(4)		
	149.489	46.345	44.734	48.586		CDCl_3	20.0
	R : -CH ₂ -CH(O)-CH ₂	148.611	46.148	44.978	48.927	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	19.8
		148.952	45.319	43.978	48.488	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	19.5
	148.904	52.316	45.831	54.364	19.844	CDCl_3	20.6
	R : -CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂	149.489	52.365	46.221	54.607	19.844	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

der Kopplungskonstanten J_{AB} , J_{AC} , und J_{BC} , mit den Werten von Reilly und Swalen übereinstimmen. Bei teilweiser Spinentkopplung übt die Spinentkopplung des Protons A von **1** einen Einfluß auf die Werte der Kopplungskonstante J_{BC} aus; im Proton B beeinflussen J_{CD} und $J_{CD'}$, im Proton C J_{AB} und $J_{DD'}$, und in Protonen D und D' J_{AB} . Die Zuordnung der Spektren wird dadurch erleichtert, daß die Kopplungskonstanten wenig von der Art der Spinentkopplung abhängig sind. Die gefundenen Werte in CDCl_3 liegen bei $J_{AB}=4.83$, $J_{AC}=2.42$, $J_{BC}=4.61$, $J_{CD}=4.83$, $J_{CD'}=5.27$, und $J_{DD'}=14.06$ Hz.

Die Bandlagen einiger ^{13}C Kernresonanzspektren von **1** und **2** sind in Tabelle 5 angegeben. Die chemische Verschiebung von ^{13}C -Signalen ist nicht von den Lösungsmitteln abhängig.

Die Materialien in der vorliegenden Arbeit wurden von Nissankagaku A.G. angeboten. Für die Bedienung der Apparatur zur Anfertigung der Mass und NMR-Spektren haben sich in dankenswerterweise Fräulein M. Shinoda und Herr K. Yoneyama zur Verfügung

gestellt. Herrn Prof. S. Takeuchi danken wir bestens für wertvolle Hinweise.

Literaturen

- 1) Nachricht X von "Untersuchungen über Zersetzung und Bildung von triazinserien Verbindungen." Nachricht IX von dieser Serien: C. Shimasaki, K. Yamakuro, F. Takeuchi, N. Oki, A. Uchida, und M. Oonishi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1983**, 82.
- 2) M. Budnowski, *Kunststoffe*, **55**, 641 (1965); T. Ishikawa und J. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1980**, 852.
- 3) M. Budnowski, *Angew. Chem.*, **80**, 851 (1968).
- 4) H. P. Price und G. E. Schroll, *J. Org. Chem.*, **32**, 2005 (1965).
- 5) Japanisches Patent 46-4745 (1971).
- 6) F. T. Weiss, "Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures." Wiley-Interscience, New York (1970).
- 7) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- 8) C. A. Reilly und J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1378 (1960).